PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation [7]:
C07C 45/35, 47/22, 57/04

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/53556

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. September 2000 (14.09.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01634

(22) Internationales Anmeldedatum: 28. Februar 2000 (28.02.00)

(30) Prioritätsdaten:

199 10 506.5	10. März 1999 (10.03.99)	DE
199 48 241.1	7. Oktober 1999 (07.10.99)	DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D–67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: ARNOLD, Heiko [DE/DE]; A 2.8, D–68159 Mannheim (DE). UNVERRICHT, Signe [DE/DE]; Gartenfeldstr. 23, D–68169 Mannheim (DE). HAMMON, Ulrich [DE/DE]; Nietzschestr. 30, D–68165 Mannheim (DE). NEUMANN, Hans–Peter [DE/DE]; Mittelstr. 12, D–67067 Ludwigshafen (DE). HARTH, Klaus [DE/DE]; Starenweg 6, D–67317 Altleiningen (DE). TENTEN, Andreas [DE/DE]; Schillerstr. 4, D–67487 Maikammer (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D–67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: METHOD FOR THE CATALYTIC GAS PHASE OXIDATION OF PROPENE INTO ACROLEIN

(54) Bezeichnung: VERFAHREN DER KATALYTISCHEN GASPHASENOXIDATION VON PROPEN ZU ACROLEIN

(57) Abstract

The invention relates to a method for the catalytic gas phase oxidation of propene into acrolein in which the initial mixture of reaction gas, with a propene charge of > 160 Nl/l.h, is fed over a fixed–bed catalyst that is accommodated in two reaction zones A, B arranged in a spatially successive manner, whereby the temperature of reaction zone B is kept at a higher temperature than that of reaction zone A.

(57) Zusammenfassung

Ein Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein, bei dem man das Reaktionsgasausgangsgemisch mit einer Propenbelastung von ≥160 Nl/l.h über einen Festbettkatalysator führt, der in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A, B untergebracht ist, wobei die Reaktionszone B auf einer höheren Temperatur als die Reaktionszone A gehalten wird.

Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein

Beschreibung

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein, bei dem man ein Propen, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas, das zu wenigstens 20 % seines Volumens aus molekularem Stickstoff besteht, enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch, das den molekularen Sauerstoff und das Propen in einem molaren Verhältnis $O_2:C_3H_6 \geq 1$ enthält, so über einen Festbettkatalysator, dessen Aktivmasse wenigstens ein Molybdän und/oder Wolfram sowie Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer enthaltendes Multimetalloxid ist, führt, daß der Propenumsatz bei einmaligem Durchgang $\geq$ 90 mol-% und die damit einhergehende Selektivität der Acroleinbildung sowie der Arylsäurenebenproduktbildung zusammengenommen $\geq$ 90 mol-% betragen.

Das vorgenannte Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein ist allgemein bekannt (vgl. z.B. EP-A 15565, EP-A 700714, DE-C 2830765, DE-C 3338380, JP-A 91/294239, EP-A 807 465, WO 98/24746, EP-B 279374, DE-C 2513405, DE-A 3300044, EP-A 575897 und DE-A 19855913) und insbesondere als erste Oxidationsstufe bei der Herstellung von Acrylsäure durch zweistufige katalytische Gasphasenoxidation von Propen in zwei hintereinandergeschalteten Reaktionsstufen von Bedeutung (vgl. z.B. DE-A 3002829). Acrylsäure ist ein bedeutendes Monomeres, das als solches oder in Form seiner Alkylester zur Erzeugung von z.B. als Klebstoffen geeigneten Polymerisaten Verwendung findet.

Da bei der oben genannten katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein normalerweise in geringer Menge Acrylsäurenebenproduktbildung erfolgt und gemäß Vorstehendem Acrylsäure in der Regel das angestrebte natürliche Folgeprodukt von Acrolein ist, wird im Rahmen einer katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein normalerweise die molare Summe aus gebildetem Acrolein und als Nebenprodukt gebildeter Acrylsäure als Wertprodukt betrachtet. Diese Betrachtungsweise soll auch in der vorliegenden Patentanmeldung gelten.

Die Zielsetzung einer jeden katalytischen Festbettgasphasenoxidation von Propen zu Acrolein besteht grundsätzlich darin, eine möglichst hohe Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) an Wertprodukt zu erzielen (das ist bei einer kontinuierlichen Verfahrensweise die je

last = 112 Nl Propen/l·h), DE-C 2513405 (maximale Propen-last = 110 Nl Propen/l·h), DE-A 3300044 (maximale Propen-last = 112 Nl Propen/l·h), EP-A 575897 (maximale Propen-last = 120 Nl Propen/l·h), DE-C 3338380 (in im wesentlichen allen Beispielen beträgt die maximale Propenlast 126 Nl Propen/l·h; nur im Fall einer speziellen Katalysatorzusammensetzung wurde eine Propenlast von 162 Nl/l·h realisiert) und DE-A 19855913 (maximale Propenlast = 155 Nl Propen/l·h).

Die WO 98/24746 erachtet es bereits bei einer Propenbelastung von bis zu 148,8 Nl Propen/l·h als erforderlich, die Katalysatorschüttung so zu strukturieren, daß ihre volumenspezifische Aktivität in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches sukzessive zunimmt.

Die JP-A 91/294239 offenbart zwar in einer beispielhaften Ausführungsform bei im wesentlichen konventioneller Verfahrensweise eine Propenlast der Katalysatorschüttung von 160 Nl Propen/l·h für eine katalytische Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein als möglich, dies jedoch ebenfalls nur zum Preis einer in Strömngsrichtung des Reaktionsgasgemisches sukzessive zunehmenden volumenspezifischen Aktivität. Eine solche Verfahrensweise ist großtechnisch aber nur wenig praktikabel, wird die gasphasenkatalytische Oxidation von Propen zu Acrolein üblicherweise doch in Rohrbündelreaktoren mit einigen tausend Kontaktrohren durchgeführt, von denen jedes einzelne mit der abgestuften Katalysatorschüttung beschickt werden muß.

Die EP-B 253409 und das zugehörige Äquivalent, die EP-B 257565, offenbaren, daß bei Verwendung eines inerten Verdünnungsgases das eine höhere molare Wärmekapazität als molekularer Stickstoff aufweist, der Anteil an Propen im Reaktionsgasausgangsgemisch erhöht werden kann. Nichtsdestotrotz liegt aber auch in den beiden vorgenannten Schriften die maximale realisierte Propenbelastung der Katalysatorschüttung bei 140 Nl Propen/l·h.

Lediglich in der EP-A 293224 wurden bisher Propenbelastungen oberhalb von 160 Nl Propen/l·h realisiert. Dies allerdings auf Kosten eines speziellen zu verwendenden inerten Verdünnungsgases, das völlig frei von molekularem Stickstoff ist. Nachteilig an diesem Verdünnungsgas ist insbesondere, daß es sich bei all seinen Bestandteilen, im Unterschied zu molekularem Stickstoff, um Wertprodukte handelt, die bei einer kontinuierlichen Durchführung des Verfahrens in aufwendiger Weise aus Gründen der Wirtschaftlichkeit wenigstens teilweise in die Gasphasenoxidation rückgeführt werden müssen.

In der EP-B 450596 wurde unter Anwendung einer strukturierten Katalysatorschüttung eine Propenbelastung von 202,5 Nl Propen/l·h realisiert. Dies allerdings auf Kosten einer verringerten Wertproduktselektivität.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein wie eingangs definiertes Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein zur Verfügung zu stellen, das eine erhöhte Raum-Zeit-Ausbeute an Wertprodukt gewährleistet, ohne die Nachteile der Hochlastfahrweisen des Standes der Technik aufzuweisen.

Demgemäß wurde ein Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein, bei dem man ein Propen, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas, das zu wenigstens 20 % seines Volumens aus molekularem Stickstoff besteht, enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch, das den molekularen Sauerstoff und das Propen in einem molaren Verhältnis $O_2:C_3H_6 \geq 1$ enthält, bei erhöhter Temperatur so über einen Festbettkatalysator, dessen Aktivmasse wenigstens ein Molybdän und/oder Wolfram sowie Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer (vorzugsweise wenigstens ein Mo, Bi und Fe) enthaltendes Multimetalloxid ist, führt, daß der Propenumsatz bei einmaligem Durchgang ≥ 90 mol-% und die damit einhergehende Selektivität der Acroleinbildung sowie der Acrylsäurenebenproduktbildung zusammengenommen ≥ 90 mol-% betragen, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

a) die Belastung des Festbettkatalysators mit dem im Reaktionsgasausgangsgemisch enthaltenen Propen ≥ 160 Nl Propen/l Katalysatorschüttung · h beträgt,

b) der Festbettkatalysator aus einer in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A,B angeordneten Katalysatorschüttung besteht, wobei die Temperatur der Reaktionszone A 300 bis 390°C (häufig bis 350°C) und die Temperatur der Reaktionszone B 305 bis 420°C (häufig bis zu 380°C), beträgt und gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A liegt,

c) das Reaktionsgasausgangsgemisch die Reaktionszonen A,B in der zeitlichen Abfolge "erst A", "dann B" durchströmt und

d) sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Propens von 40 bis 80 mol-% erstreckt.

Bevorzugt erstreckt sich die Reaktionszone A bis zu einem Propenumsatz von 50 bis 70 mol-% und besonders bevorzugt bis zu einem Propenumsatz von 65 bis 75 mol-%.

Die Temperatur der Reaktionszone B beträgt erfindungsgemäß in vorteilhafter Weise 305 bis 365°C, bzw. 340°C und besonders vorteilhaft 310 bis 330°C.

Ferner liegt die Temperatur der Reaktionszone B bevorzugt wenigstens 10°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A.

Je höher die Propenbelastung der Katalysatorschüttung beim erfindungsgemäßen Verfahren gewählt wird, um so größer sollte die Differenz zwischen der Temperatur der Reaktionszone A und der Temperatur der Reaktionszone B gewählt werden. Normalerweise wird die vorgenannte Temperaturdifferenz beim erfindungsgemäßen Verfahren aber nicht mehr als 50°C betragen. D.h., die Differenz zwischen der Temperatur der Reaktionszone A und der Temperatur der Reaktionszone B kann erfindungsgemäß bis zu 20°C, bis zu 25°C, bis zu 30°C, bis zu 40°C, bis zu 45°C oder bis zu 50°C betragen.

In der Regel wird der auf den einfachen Durchgang bezogene Propenumsatz beim erfingungsgemäßen Verfahren $\geq$ 92 mol-% oder $\geq$ 94 mol-% betragen. Die Selektivität der Wertproduktbildung wird dabei regelmäßig $\geq$ 92 mol-% oder $\geq$ 94 mol-%, häufig $\geq$ 95 mol-% oder $\geq$ 96 mol-% bzw. $\geq$ 97 mol-% betragen.

In überraschender Weise gilt das Vorgenannte nicht nur bei Propenbelastungen der Katalysatorschüttung von $\geq$ 165 Nl/l·h oder von $\geq$ 170 Nl/l·h bzw. $\geq$ 175 Nl/l·h oder $\geq$ 180 Nl/l·h, sondern auch bei Propenbelastungen der Katalysatorschüttung von $\geq$ 185 Nl/l·h oder $\geq$ 190 Nl/l·h bzw. $\geq$ 200 Nl/l·h oder $\geq$ 210 Nl/l·h sowie bei Belastungswerten $\geq$ 220 Nl/l·h oder $\geq$ 230 Nl/l·h bzw. $\geq$ 240 Nl/l·h oder $\geq$ 250 Nl/l·h.

Dabei überrascht, daß vorgenannte Werte selbst dann erreichbar sind, wenn das erfindungsgemäß verwendete Inertgas zu $\geq$ 30 Vol.-%, oder zu $\geq$ 40 Vol.-%, oder zu $\geq$ 50 Vol.-%, oder zu $\geq$ 60 Vol.-%, oder zu $\geq$ 70 Vol.-%, oder zu $\geq$ 80 Vol.-%, oder zu $\geq$ 90 Vol.-%, oder zu $\geq$ 95 Vol.-% aus molekularem Stickstoff besteht. Bei Propenbelastungen oberhalb von 250 Nl/l·h wird für das erfindungsgemäße Verfahren die Mitverwendung von inerten (inerte Verdünnungsgase sollen generell solche sein, die sich beim einmaligen Durchgang zu weniger als 5 %, bevorzugt zu weniger als 2 % umsetzen) Verdünnungsgasen wie Propan, Ethan, Methan, Pentan, Butan, CO_2, CO, Wasserdampf und/oder Edelgasen empfohlen. Selbstverständlich können diese Gase und ihre Gemische aber auch be-

reits bei geringeren Belastungen mitverwendet oder als alleinige Verdünnungsgase verwendet werden. Ferner überrascht, daß das erfindungsgemäße Verfahren mit einer über beide Reaktionszonen betrachtet homogenen, d.h., chemisch einheitlichen, Katalysatorschüttung durchgeführt werden kann, ohne in nennenswertem Umfang Umsatz- und/oder Selektivitätseinbußen zu erleiden.

Normalerweise wird beim erfindungsgemäßen Verfahren die Propenbelastung den Wert von 600 Nl/l·h nicht überschreiten. In typischer Weise liegen die Propenbelastungen beim erfindungsgemäßen Verfahren ohne nennenswerten Verlust von Umsatz und Selektivität bei Werten $\leq$ 300 Nl/l·h, häufig $\leq$ 250 Nl/l·h.

Der Arbeitsdruck kann beim erfindungsgemäßen Verfahren sowohl unterhalb von Normaldruck (z.B. bis zu 0,5 bar) als auch oberhalb von Normaldruck liegen. Typischerweise wird der Arbeitsdruck bei Werten von 1 bis 5 bar, häufig 1,5 bis 3,5 bar liegen. Normalerweise wird der Reaktionsdruck 100 bar nicht überschreiten.

Das molare Verhältnis von $O_2:C_3H_6$ im Reaktionsgasausgangsgemisch muß erfindungsgemäß $\geq$ 1 betragen. Üblicherweise wird dieses Verhältnis bei Werten $\leq$ 3 liegen. Häufig beträgt das molare Verhältnis von $O_2:C_3H_6$ im Reaktionsgasausgangsgemisch erfindungsgemäß $\geq$ 1,5 und $\leq$ 2,0.

Als Quelle für den im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens erforderlichen molekularen Sauerstoff kommt sowohl Luft, als auch an molekularem Stickstoff entreicherte Luft (z.B. $\geq$ 90 Vol.-% O_2, $\leq$ 10 Vol.-% N_2) in Betracht.

Der Propenanteil im Reaktionsgasausgangsgemisch kann erfindungsgemäß z.B. bei Werten von 4 bis 15 Vol.-%, häufig bei 5 bis 12 Vol.-% bzw. 5 bis 8 Vol.-% liegen (jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen).

Häufig wird man das erfindungsgemäße Verfahren bei einem Propen:Sauerstoff:indifferente Gase (einschließlich Wasserdampf) Volumenverhältnis im Reaktionsgasausgangsgemisch von 1:(1,0 bis 3,0):(5 bis 25), vorzugsweise 1:(1,7 bis 2,3):(10 bis 15) durchführen.

Normalerweise enthält das Reaktionsgasausgangsgemisch neben den genannten Bestandteilen im wesentlichen keine weiteren Komponenten.

Als Festbettkatalysatoren kommen für das erfindungsgemäße Verfahren alle diejenigen in Betracht, deren Aktivmasse wenigstens ein Mo, Bi und Fe enthaltendes Multimetalloxid ist.

D.h., prinzipiell können alle diejenigen Katalysatoren, die in den Schriften DE-C 3338380, DE-A 19902562, EP-A 15565, DE-C 2830765, EP-A 807465, EP-A 279374, DE-A 3300044, EP-A 575897, US-A 4438217, DE-A 19855913, WO 98/24746, DE-A 19746210 (diejenigen der allgemeinen Formel II), JP-A 91/294239, EP-A 293224 und EP-A 700714 offenbart werden, erfindungsgemäß eingesetzt werden. Dies gilt insbesondere für die beispielhaften Ausführungsformen in diesen Schriften, unter denen jene der EP-A 15565, der EP-A 575897, der DE-A 19746210 und der DE-A 19855913 besonders bevorzugt werden. Besonders hervorzuheben sind in diesem Zusammenhang ein Katalysator gemäß Beispiel 1c aus der EP-A 15565 sowie ein in entsprechender Weise herzustellender Katalysator, dessen Aktivmasse jedoch die Zusammensetzung $Mo_{12}Ni_{6,5}Zn_2Fe_2Bi_1P_{0,0065}K_{0,06}O_x \cdot 10SiO_2$ aufweist. Ferner sind hervorzuheben das Beispiel mit der laufenden Nr. 3 aus der DE-A 19855913 (Stöchiometrie: $Mo_{12}Co_7\ Fe_3\ Bi_{0,6}K_{0,08}Si_{1,6}O_x$) als Hohlzylindervollkatalysator der Geometrie 5 mm x 3 mm x 2 mm (Außendurchmesser x Höhe x Innendurchmesser) sowie der Multimetalloxid II - Vollkatalysator gemäß Beispiel 1 der DE-A 19746210. Ferner wären die Multimetalloxid-Katalysatoren der US-A 4438217 zu nennen. Letzteres gilt insbesondere dann, wenn diese Hohlzylinder eine Geometrie 5 mm x 2 mm x 2 mm, oder 5 mm x 3 mm x 2 mm, oder 6 mm x 3 mm x 3 mm, oder 7 mm x 3 mm x 4 mm (jeweils Außendurchmesser x Höhe x Innendurchmesser) aufweisen.

Eine Vielzahl der erfindungsgemäß geeigneten Multimetalloxidaktivmassen läßt sich unter der allgemeinen Formel I

$$Mo_{12}Bi_aFe_bX^1_cX^2_dX^3_eX^4_fO_n \qquad (I),$$

in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

- X^1 = Nickel und/oder Kobalt,
- X^2 = Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,
- X^3 = Zink, Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei und/oder Wolfram,
- X^4 = Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,
- a = 0,5 bis 5,
- b = 0,01 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4,
- c = 0 bis 10, vorzugsweise 3 bis 10,
- d = 0 bis 2, vorzugsweise 0,02 bis 2,

und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calcinierung unterworfen. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden dabei die Ausgangsverbindungen in Form einer wäßrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Besonders innige Trockengemische werden beim beschriebenen Mischverfahren dann erhalten, wenn ausschließlich von in gelöster Form vorliegenden Quellen der elementaren Konstituenten ausgegangen wird. Als Lösungsmittel wird bevorzugt Wasser eingesetzt. Anschließend wird die erhaltene wäßrige Masse getrocknet, wobei der Trocknungsprozeß vorzugsweise durch Sprühtrocknung der wäßrigen Mischung mit Austrittstemperaturen von 100 bis 150°C erfolgt.

Die erfindungsgemäß geeigneten Multimetalloxidmassen, insbesondere jene der allgemeinen Formel I, können für das erfindungsgemäße Verfahren sowohl in Pulverform als auch zu bestimmten Katalysatorgeometrien geformt eingesetzt werden, wobei die Formgebung vor oder nach der abschließenden Calcination erfolgen kann. Beispielsweise können aus der Pulverform der Aktivmasse oder ihrer uncalcinierten und/oder partiell calcinierten Vorläufermasse durch Verdichten zur gewünschten Katalysatorgeometrie (z.B. durch Tablettieren, Extrudieren oder Strangpressen) Vollkatalysatoren hergestellt werden, wobei gegebenenfalls Hilfsmittel wie z.B. Graphit oder Stearinsäure als Gleitmittel und/oder Formhilfsmittel und Verstärkungsmittel wie Mikrofasern aus Glas, Asbest, Siliciumcarbid oder Kaliumtitanat zugesetzt werden können. Geeignete Vollkatalysatorgeometrien sind z.B. Vollzylinder oder Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser und einer Länge von 2 bis 10 mm. Im Fall der Hohlzylinder ist eine Wandstärke von 1 bis 3 mm zweckmäßig. Selbstverständlich kann der Vollkatalysator auch Kugelgeometrie aufweisen, wobei der Kugeldurchmesser 2 bis 10 mm betragen kann.

Selbstverständlich kann die Formgebung der pulverförmigen Aktivmasse oder ihrer pulverförmigen, noch nicht und/oder partiell calcinierten, Vorläufermasse auch durch Aufbringen auf vorgeformte inerte Katalysatorträger erfolgen. Die Beschichtung der Trägerkörper zur Herstellung der Schalenkatalysatoren wird in der Regel in einem geeigneten drehbaren Behälter ausgeführt, wie es z.B. aus der DE-A 2909671, der EP-A 293859 oder aus der EP-A 714700 bekannt ist. Zweckmäßigerweise wird zur Beschichtung der Trägerkörper die aufzubringende Pulvermasse befeuchtet und nach dem Aufbringen, z.B. mittels heißer Luft, wieder getrocknet. Die Schichtdicke der auf den Trägerkörper aufgebrachten Pulvermasse wird zweckmäßigerweise im Bereich 10 bis 1000 µm, bevorzugt

im Bereich 50 bis 500 µm und besonders bevorzugt im Bereich 150 bis 250 µm liegend, gewählt.

Als Trägermaterialien können dabei übliche poröse oder unporöse Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Thoriumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid oder Silikate wie Magnesium- oder Aluminiumsilikat verwendet werden. Die Trägerkörper können regelmäßig oder unregelmäßig geformt sein, wobei regelmäßig geformte Trägerkörper mit deutlich ausgebildeter Oberflächenrauhigkeit, z.B. Kugeln oder Hohlzylinder, bevorzugt werden. Geeignet ist die Verwendung von im wesentlichen unporösen, oberflächenrauhen, kugelförmigen Trägern aus Steatit, deren Durchmesser 1 bis 8 mm, bevorzugt 4 bis 5 mm beträgt. Geeignet ist aber auch die Verwendung von Zylindern als Trägerkörper, deren Länge 2 bis 10 mm und deren Außendurchmesser 4 bis 10 mm beträgt. Im Fall von erfindungsgemäß geeigneten Ringen als Trägerkörper liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß bevorzugt zu verwendende ringförmige Trägerkörper besitzen eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm. Erfindungsgemäß geeignet sind vor allem auch Ringe der Geometrie 7 mm x 3 mm x 4 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser) als Trägerkörper. Die Feinheit der auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufzubringenden katalytisch aktiven Oxidmassen wird selbstredend an die gewünschte Schalendicke angepaßt (vgl. EP-A 714 700).

Günstige erfindungsgemäß zu verwendende Multimetalloxidaktivmassen sind ferner Massen der allgemeinen Formel II

$$[Y^1_{a'}Y^2_{b'}O_{x'}]_p[Y^3_cY^4_dY^5_eY^6_fY^7_gY^2_hO_y]_q \qquad (II),$$

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

Y^1 = Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer,
Y^2 = Molybdän und/oder Wolfram,
Y^3 = ein Alkalimetall, Thallium und/oder Samarium,
Y^4 = ein Erdalkalimetall, Nickel, Kobalt, Kupfer, Mangan, Zink, Zinn, Cadmium und/oder Quecksilber,
Y^5 = Eisen, Chrom, Cer und/oder Vanadium,
Y^6 = Phosphor, Arsen, Bor und/oder Antimon,
Y^7 = ein seltenes Erdmetall, Titan, Zirkonium, Niob, Tantal, Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Silber, Gold, Aluminium, Gallium, Indium, Silicium, Germanium, Blei, Thorium und/oder Uran,

a' = 0,01 bis 8,
b' = 0,1 bis 30,

p",q" = Zahlen, deren Verhältnis p"/q" 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2 beträgt,

entsprechen, wobei diejenigen Massen III ganz besonders bevorzugt werden, in denen $Z^2_{b"}$ = (Wolfram)$_{b"}$ und Z^2_{12} = (Molybdän)$_{12}$ ist.

Ferner ist es von Vorteil, wenn wenigstens 25 mol-% (bevorzugt wenigstens 50 mol-% und besonders bevorzugt wenigstens 100 mol-%) des gesamten Anteils $[y^1_{a'}y^2_{b'}O_{x'}]_p$ ($[Bi_{a"}Z^2_{b"}O_{x"}]_{p"}$) der erfindungsgemäß geeigneten Multimetalloxidmassen II (Multimetalloxidmassen III) in den erfindungsgemäß geeigneten Multimetalloxidmassen II (Multimetalloxidmassen III) in Form dreidimensional ausgehenter, von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer von ihrer lokalen Umgebung verschiedenen chemischen Zusammensetzung abgegrenzter, Bereiche der chemischen Zusammensetzung $y^1_{a'}y^2_{b'}O_{x'}$, $[Bi_{a"}Z^2_{b"}O_{x"}]$ vorliegen, deren Größtdurchmesser im Bereich 1 nm bis 100 µm liegt.

Hinsichtlich der Formgebung gilt bezüglich Multimetalloxidmassen II-Katalysatoren das bei den Multimetalloxidmassen I-Katalysatoren Gesagte.

Die Herstellung von Multimetalloxidmassen II-Aktivmassen ist z.B. in der EP-A 575897 sowie in der DE-A 19855913 beschrieben.

Im anwendungstechnisch zweckmäßiger Weise erfolgt die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem Zweizonenrohrbündelreaktor. Eine bevorzugte Variante eines erfindungsgemäß einsetzbaren Zweizonenrohrbündelreaktors offenbart die DE-C 2830765. Aber auch die in der DE-C 2513405, der US-A 3147084, der DE-A 2201528 und der DE-A 2903218 offenbarten Zweizonenrohrbündelreaktoren sind für eine Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet.

D.h., in einfachster Weise befindet sich der erfindungsgemäß zu verwendende Festbettkatalysator in den Metallrohren eines Rohrbündelreaktors und um die Metallrohre werden zwei voneinander im wesentlichen räumlich getrennte Temperiermedien, in der Regel Salzschmelzen, geführt. Der Rohrabschnitt, über den sich das jeweilige Salzbad erstreckt, repräsentiert erfindungsgemäß eine Reaktionszone. D.h., in einfachster Weise umströmt ein Salzbad A denjenigen Abschnitt der Rohre (die Reaktionszone A), in welchem sich die oxidative Umsetzung des Propens (beim einfachen Durchgang) bis zum Erreichen eines Umsatzes im Bereich von 40 bis 80 mol-% vollzieht und ein Salzbad B umströmt den Abschnitt der Rohre (die Reaktionszone B), in welchem sich die oxidative Anschlußumsetzung des Propens (beim einfachen Durchgang) bis zum

Mit Vorteil beträgt die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B erfindungsgemäß 305 bis 365°C, bzw. 340°C und besonders vorteilhaft 310 bis 330°C.

Selbstverständlich können beim erfindungsgemäßen Verfahren die beiden Reaktionszonen A, B auch in räumlich voneinander getrennten Rohrbündelreaktoren realisiert sein. Bei Bedarf kann zwischen den beiden Reaktionszonen auch ein Wärmetauscher angebracht werden. Selbstredend können die beiden Reaktionszonen A, B auch als Wirbelbett gestaltet werden.

Ferner können beim erfindungsgemäßen Verfahren auch Katalysatorschüttungen verwendet werden, deren volumenspezifische Aktivität in Strömungsrichtung des Reaktionsgemisches kontinuierlich, abrupt oder stufenförmig zunimmt (dies kann wie in der WO 98/24746 oder wie in der JP-A 91/294239 beschrieben oder auch durch Verdünnung mit Inertmaterial bewirkt werden). Ebenso können für die beschriebene Zweizonenfahrweise auch die in der EP-A 293224 und in der EP-B 257565 empfohlenen inerten Verdünnungsgase (z.B. nur Propan oder nur Methan etc.) eingesetzt werden. Letzteres bei Bedarf auch kombiniert mit einer in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches zunehmenden volumenspezifischen Aktivität der Katalysatorschüttung.

Es sei an dieser Stelle auch noch einmal darauf hingewiesen, daß für eine Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere auch der in der DE-AS 2201528 beschriebene Zweizonenrohrbündelreaktortyp verwendet werden kann, der die Möglichkeit beinhaltet, vom heißeren Wärmeaustauschmittel der Reaktionszone B eine Teilmenge an die Reaktionszone A abzuführen, um gegebenenfalls ein Anwärmen eines kalten Reaktionsgasausgangsgemisches oder eines kalten Kreisgases zu bewirken.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere für eine kontinuierliche Durchführung. Es überrascht, daß es bei einmaligem Durchgang eine erhöhte Raum-Zeit-Ausbeute der Wertproduktbildung ermöglicht, ohne gleichzeitig die Selektivität der Wertproduktbildung nennenswert zu beeinträchtigen. Vielmehr wird in der Regel tendenziell sogar eine erhöhte Selektivität der Wertproduktbildung beobachtet.

Letzteres ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß das erfindungsgemäße Verfahren aufgrund der im Bereich des erhöhten Propenumsatzes vorliegenden erhöhten Temperaturen eine geringere Readsorption des gebildeten Acroleins an den Festbettkatalysator bedingt.

Bemerkenswert ist ferner, daß die Katalysatorlebensdauer beim erfindungsgemäßen Verfahren trotz der extremen Katalysatorbelastung mit Reaktanden im vollen Umfang zu befriedigen vermag.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird kein reines Acrolein sondern ein Gemisch erhalten, von dessen Nebenkomponenten das Acrolein in an sich bekannter Weise abgetrennt werden kann. Nicht umgesetztes Propen sowie verwendetes und/oder im Verlauf der Reaktion gebildetes inertes Verdünnungsgas können in die Gasphasenoxidation rückgeführt werden. Bei einer Verwendung des Acroleins zur Herstellung von Acrylsäure durch zweistufige katalytische Gasphasenoxidation von Propen werden die Acrolein enthaltenden Reaktionsgase in der Regel ohne Abtrennung der Nebenkomponenten in die zweite Oxidationsstufe überführt. Natürlich kann die erfindungsgemäße Zweizonenfahrweise bei Bedarf auch im Fall konventioneller Propenlasten angewendet werden.

Im übrigen sind in dieser Schrift Umsatz, Selektivität und Verweilzeit, falls nichts anderes erwähnt wird, wie folgt definiert:

Beispiele

a) Katalysatorherstellung

1. Herstellung einer Ausgangsmasse 1

In 775 kg einer wäßrigen salpetersauren Wismutnitratlösung (11,2 Gew.-% Bi, freie Salpetersäure 3 bis 5 Gew.-%; Massendichte: 1,22 bis 1,27 g/ml) wurden bei 25°C portionsweise 209,3 kg Wolframsäure (72,94 Gew.-% W) eingerührt. Das resultierende wäßrige Gemisch wurde anschließend noch 2 h bei 25°C gerührt und anschließend sprühgetrocknet.

Die Sprühtrocknung erfolgte in einem Drehscheibensprühturm im Gegenstrom bei einer Gaseintrittstemperatur von 300 ± 10°C und einer Gasaustrittstemperatur von 100 ± 10°C. Das erhaltene Sprühpulver wurde anschließend bei einer Temperatur im Bereich von 780 bis 810°C calciniert (im luftdurchströmten Drehrohrofen (1,54 m^3 Innenvolumen, 200 Nm^3 Luft/h)). Wesentlich bei der genauen Einstellung der Calcinationstemperatur ist, daß sie an der angestrebten Phasenzusammensetzung des Calcinationsprodukts orientiert zu erfolgen hat. Gewünscht sind die Phasen WO_3 (monoklin) und $Bi_2W_2O_9$, unerwünscht ist das Vorhandensein von γ-Bi_2WO_6 (Russelit). Sollte daher nach der Calcination die Verbindung γ-Bi_2WO_6 anhand eines Reflexes im Pulverröntgendiffraktogramm bei einem Reflexwinkel von 2Θ = 28,4° (CuKα-Strahlung) noch nachweisbar sein, so ist die Präparation zu wiederholen und die Calcinationstemperatur innerhalb des angegebenen Temperaturbereichs zu erhöhen, bis das Verschwinden des Reflexes erreicht wird. Das so erhaltene vorgebildete calcinierte Mischoxid wurde gemahlen, so daß der X_{50}-Wert (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition (1998) Electronic Release, Kapitel 3.1.4 oder DIN 66141) der resultierenden Körnung 5 µm betrug. Das Mahlgut wurde dann mit 1 Gew.-% (bezogen auf das Mahlgut) feinteiligem SiO_2 (Rüttelgewicht 150 g/l; X_{50}-Wert der SiO_2-Partikel betrug 10 µm, die BET-Oberfläche betrug 100 m^2/g) gemischt.

2. Herstellung einer Ausgangsmasse 2

Eine Lösung A wurde hergestellt indem man bei 60°C unter Rühren in 600 l Wasser 213 kg Ammoniumheptamolybdat löste und die resultierende Lösung unter Aufrechterhaltung der 60°C und Rühren mit 0,97 kg einer 20°C aufweisenden wäßrigen Kaliumhydroxidlösung (46,8 Gew.-% KOH) versetzte.

Eine Lösung B wurde hergestellt indem man bei 60°C in 262,9 kg einer wäßrigen Cobaltnitratlösung (12,4 Gew.-% Co) 116,25 kg einer wäßrigen Eisennitratlösung (14,2 Gew.-% Fe) eintrug. Anschließend wurde unter Aufrechterhaltung der 60°C die Lösung B über einen Zeitraum von 30 Minuten kontinuierlich in die vorgelegte Lösung A gepumpt. Anschließend wurde 15 Minuten bei 60°C gerührt. Dann wurden dem resultierenden wäßrigen Gemisch 19,16 kg eines Kieselgels (46,80 Gew.-% SiO_2, Dichte: 1,36 bis 1,42 g/ml, pH 8,5 bis 9,5, Alkaligehalt max. 0,5 Gew.-%) zugegeben und danach noch weitere 15 Minuten bei 60°C gerührt.

Anschließend wurde in einem Drehscheibensprühturm im Gegenstrom sprühgetrocknet (Gaseintrittstemperatur: 400± 10°C, Gasaustrittstemperatur: 140± 5°C). Das resultierende Sprühpulver wies einen Glühverlust von ca. 30 Gew.-% auf (3 h bei 600°C glühen).

3. Herstellung der Multimetalloxidaktivmasse

Die Ausgangsmasse 1 wurde mit der Ausgangsmasse 2 in der für eine Multimetalloxidaktivmasse der Stöchiometrie

$$[Bi_2W_2O_9 \cdot 2WO_3]_{0,5}[Mo_{12}Co_{5,5}Fe_{2,94}Si_{1,59}K_{0,08}O_x]_1$$

erforderlichen Menge homogen vermischt. Bezogen auf die vorgenannte Gesamtmasse wurden zusätzlich 1,5 Gew.-% feinteiliges Graphit (Siebanalyse: min. 50 Gew.-% < 24 µm, max. 10 Gew.-% > 24 µm und < 48 µm, max. 5 Gew.-% > 48 µm, BET-Oberfläche: 6 bis 13 m^2/g) homogen eingemischt. Das resultierende Trockengemisch wurde zu Hohlzylindern mit 3 mm Länge, 5 mm Außendurchmesser und 1,5 mm Wandstärke verpreßt und anschließend wie folgt thermisch behandelt.

Im Luft durchströmten Muffelofen (60 l Innenvolumen, 1 l/h Luft pro Gramm Aktivmassevorläufermasse) wurde mit einer Aufheizrate von 180°C/h zunächst von Raumtemperatur (25°C) auf 190°C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde für 1 h aufrechterhalten und dann mit einer Aufheizrate von 60°C/h auf 210°C erhöht. Die 210°C wurden wiederum während 1 h aufrechterhalten, bevor sie mit einer Aufheizrate von 60°C/h, auf 230°C erhöht wurde. Diese Temperatur wurde ebenfalls 1 h aufrechterhalten bevor sie, wiederum mit einer Aufheizrate von 60°C/h, auf 265°C erhöht wurde. Die 265°C wurden anschließend ebenfalls während 1 h aufrechterhalten. Danach wurde zunächst auf Raumtemperatur abgekühlt und damit die Zersetzungsphase im wesentlichen abgeschlossen. Dann wurde mit einer Aufheizrate von 180°C/h auf 465°C erhitzt und diese Calcinationstemperatur während 4 h aufrechterhalten.

Die resultierenden Vollkatalysatorringe wurden für die nachfolgend beschriebene katalytische Gasphasenoxidation des Propens verwendet.

b) Gasphasenkatalytische Oxidation von Propen zu Acrolein

1. Beschickung des Reaktionsrohres

Ein Reaktionsrohr (V2A Stahl; 30 mm Außendurchmesser; 2 mm Wandstärke; 26 mm Innendurchmesser, Länge: 439 cm, sowie ein in der Reaktionsrohrmitte zentriertes Thermorohr (4 mm Außendurchmesser) zur Aufnahme eines Thermoelements mit dem die Temperatur im Reaktionsrohr ermittelt werden kann) wurde von unten nach oben auf einem Kontaktstuhl (44 cm Länge) zunächst auf einer Länge von 30 cm mit eine rauhe Oberfläche aufweisenden Steatitkugeln (4 bis 5 mm Durchmesser; Inertmaterial zum Erwärmen des Reaktionsgasausgangsgemisches) und anschließend auf einer Länge von 300 cm mit den in a) hergestellten Vollkatalysatorringen beschickt, bevor die Beschickung auf einer Länge von 30 cm mit den vorgenannten Steatitkugeln als Nachschüttung abgeschlossen wurde. Die verbleibenden 35 cm Kontaktrohr wurden leer belassen.

Der Teil des Reaktionsrohres, der mit Feststoff beschickt war wurde mittels 12 zylinderförmig um das Rohr aufgegossenen Aluminium-Blöcken von je 30 cm Länge, die durch elektrische Heizbänder beheizt wurden, thermostatisiert (Vergleichsversuche mit einem entsprechenden mittels eines stickstoffgeperlten Salzbades beheizten Reaktionsrohr zeigten, daß die Aluminiumblock-Thermostatisierung eine Salzbad-Thermostatisierung zu simulieren vermag). Die ersten sechs Aluminumblöcke in Strömungsrichtung definierten eine Reaktionszone A und die verbleibenden sechs Aluminiumblöcke definierten eine Reaktionszone B. Die an Feststoff freien Enden des Reaktionsrohres wurden mit unter erhöhtem Druck befindlichem Wasserdampf auf 220°C gehalten.

Das vorstehend beschriebene Reaktionsrohr wurde mit einem Reaktionsgasausgangsgemisch der nachfolgenden Zusammensetzung kontinuierlich beschickt, wobei die Belastung und die Thermostatisierung des Reaktionsrohres variiert wurden:

6 bis 6,5 Vol-% Propen,
3 bis 3,5 Vol-% H_2O,
0,3 bis 0,5 Vol.-% CO,
0,8 bis 1,2 Vol-% CO_2,
0,025 bis 0,04 Vol.-% Acrolein,
10,4 bis 10,7 Vol.-% O_2 und als Restmenge ad 100 %

Tabelle 1

Propenbelastung [Nl Propen/l·h]	T_A [°C]	T_B [°C]	U_{PA} (%)	U_{PE} (%)	S_{AE} (%)	S_{ASE} (%)	S_{WPE} (%)	RZA_{WP} (g/l·h)
100	312	312	76,9	94,6	91,82	4,44	96,3	230,8
125	316	316	78,2	94,1	92,73	5,09	97,8	292,2
175	325	336	76,3	94,9	90,07	7,34	97,4	413,5
175	320	341	72,1	95,0	90,13	7,24	97,4	474,2
200	325	346	73,7	94,5	90,65	7,49	98,1	468,8

Erhöht man die Propenlast auf Werte > 200 Nl Propen/l·h, so erhält man die Ergebnisse gemäß Tabelle 2. Zusätzlich enthält Tabelle 2 die einzustellenden Bedingungen für einen Vergleichsversuch bei 200°C.

Tabelle 2

Propenbelastung [Nl Propen/l·h]	T_A [°C]	T_B [°C]	U_{PA} (%)	U_{PE} (%)	S_{AE} (%)	S_{ASE} (%)	S_{WPE} (%)	RZA_{WP} (g/l·h)
225	325	357	72,4	94,5	89,22	7,88	97,1	528,6
250	330	361	72,3	94,5	88,84	8,07	96,91	586,5
200 (Vergleichsversuch)	300	370	44	94,5	88,2	8,5	96,7	468,8

Patentansprüche

1. Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein, bei dem man ein Propen, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas, das zu wenigstens 20 % seines Volumens aus molekularem Stickstoff besteht, enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch, das den molekularen Sauerstoff und das Propen in einem molaren Verhältnis $O_2:C_3H_6 \geq 1$ enthält, bei erhöhter Temperatur so über einen Festbettkatalysator, dessen Aktivmasse wenigstens ein Molybdän und/oder Wolfram sowie Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer enthaltendes Multimetalloxid ist, führt, daß der Propenumsatz bei einmaligem Durchgang $\geq$ 90 mol-% und die damit einhergehende Selektivität der Acroleinbildung sowie der Arylsäurenebenproduktbildung zusammengenommen $\geq$ 90 mol-% betragen, dadurch gekennzeichnet, daß

 a) die Belastung des Festbettkatalysators mit dem im Reaktionsgasausgangsgemisch enthaltenen Propen $\geq$ 160 Nl Propen/l Katalysatorschüttung · h beträgt,

 b) der Festbettkatalysator aus einer in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A,B angeordneten Katalysatorschüttung besteht, wobei die Temperatur der Reaktionszone A 300 bis 390°C und die Temperatur der Reaktionszone B 305 bis 420°C beträgt und gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A liegt,

 c) das Reaktionsgasausgangsgemisch die Reaktionszonen A,B in der zeitlichen Abfolge "erst A", "dann B" durchströmt und

 d) sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Propens von 40 bis 80 mol-% erstreckt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Propens von 50 bis 70 mol-% erstreckt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Propens von 65 bis 75 mol-% erstreckt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone B wenigstens 10°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A liegt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone B 305 bis 340°C beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone B 310 bis 330°C beträgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Propenumsatz bei einmaligem Durchgang ≥ 94 mol-% beträgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Selektivität der Acroleinbildung sowie der Acrylsäurenebenproduktbildung zusammengenommen ≥ 94 mol-% beträgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Propenbelastung der Katalysatorschüttung ≥ 165 Nl/l·h beträgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Propenbelastung der Katalysatorschüttung ≥ 170 Nl/l·h beträgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Inertgas zu ≥ 40 Vol.-% aus molekularem Stickstoff besteht.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Inertgas zu ≥ 60 Vol.-% aus molekularem Stickstoff besteht.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Inertgas Wasserdampf umfaßt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Inertgas CO_2 und/oder CO umfaßt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einem Arbeitsdruck von 0,5 bis 3,5 bar durchgeführt wird.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivmasse des Festbettkatalysators wenigstens ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel II

$$[Y^1_{a'}Y^2_{b'}O_{x'}]_p[Y^3_{c'}Y^4_{d'}Y^5_{e'}Y^6_{f'}Y^7_{g'}Y^2_{h'}O^7_{y'}]_q \qquad (II),$$

ist, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

Y^1 = Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer,
Y^2 = Molybdän und/oder Wolfram,
Y^3 = ein Alkalimetall, Thallium und/oder Samarium,
Y^4 = ein Erdalkalimetall, Nickel, Kobalt, Kupfer, Mangan, Zink, Zinn, Cadmium und/oder Quecksilber,
Y^5 = Eisen, Chrom, Cer und/oder Vanadium,
Y^6 = Phosphor, Arsen, Bor und/oder Antimon,
Y^7 = ein seltenes Erdmetall, Titan, Zirkonium, Niob, Tantal, Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Silber, Gold, Aluminium, Gallium, Indium, Silicium, Germanium, Blei, Thorium und/oder Uran,

a' = 0,01 bis 8,
b' = 0,1 bis 30,
c' = 0 bis 4,
d' = 0 bis 20,
e' = 0 bis 20,
f' = 0 bis 6,
g' = 0 bis 15,
h' = 8 bis 16,
x', y' = Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt werden und
p, q = Zahlen, deren Verhältnis p/q 0,1 bis 10 beträgt,

enthaltend dreidimensional ausgedehnte, von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer von ihrer lokalen Umgebung verschiedenen Zusammensetzung abgegrenzte, Bereiche der chemischen Zusammensetzung $Y^1_{a'}Y^2_{b'}O_{x'}$, deren Größtdurchmesser 1 nm bis 100 µm betragen.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorschüttung ring- und/oder kugelförmige Katalysatoren umfaßt.

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Ringgeometrie die folgende ist:

Außendurchmesser:	2 bis 10 mm,
Länge:	2 bis 10 mm,
Wandstärke:	1 bis 3 mm.

25. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der kugelförmige Katalysator ein Schalenkatalysator bestehend aus einem kugelförmigen Träger (1 bis 8 mm Durchmesser) und einer auf diesem aufgebrachten Aktivmassenschale (10 bis 1000 µm Dicke) ist.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß es in einem Zweizonenrohbündelreaktor durchgeführt wird.

27. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 26 umfaßt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. al Application No
PCT/EP 00/01634

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C45/35 C07C47/22 C07C57/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 015 565 A (BASF) 17 September 1980 (1980-09-17) cited in the application claims; examples	1
A	EP 0 900 774 A (NIPPON KAYAKU) 10 March 1999 (1999-03-10) claims; examples	1,27
A	DE 25 13 405 A (BASF) 14 October 1976 (1976-10-14) cited in the application claims; examples	1,27
A	EP 0 253 409 A (UNION CARBIDE) 20 January 1988 (1988-01-20) cited in the application claims; examples	1,27

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 June 2000	30/06/2000

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Wright, M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr ıal Application No
PCT/EP 00/01634

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 293 224 A (NIPPON SHOKUBAI) 30 November 1988 (1988-11-30) cited in the application claims; examples	1,27
A	EP 0 450 596 A (NIPPON SHOKUBAI) 9 October 1991 (1991-10-09) cited in the application claims; examples	1,27

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interr. ial Application No
PCT/EP 00/01634

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 15565 A	17-09-1980	DE 2909597 A	25-09-1980
		DE 3060487 D	22-07-1982
		US 4298763 A	03-11-1981
EP 900774 A	10-03-1999	JP 10168003 A	23-06-1998
		BR 9707327 A	13-04-1999
		US 6028220 A	22-02-2000
		CN 1210511 A	10-03-1999
		WO 9824746 A	11-06-1998
		PL 328151 A	18-01-1999
DE 2513405 A	14-10-1976	NONE	
EP 253409 A	20-01-1988	AT 69798 T	15-12-1991
		BG 49273 A	16-09-1991
		CA 1299193 A	21-04-1992
		CS 8705443 A	13-12-1989
		DE 3774782 A	09-01-1992
		ES 2026495 T	16-08-1999
		GR 3003795 T	16-03-1993
		GR 3030991 T	31-12-1999
		JP 2519942 B	31-07-1996
		JP 63093747 A	25-04-1988
		MX 169144 B	23-06-1993
		US 5198578 A	30-03-1993
EP 293224 A	30-11-1988	AU 606160 B	31-01-1991
		AU 1678388 A	01-12-1988
		CN 1030228 A,B	11-01-1989
		DE 3874209 A	08-10-1992
		DE 3874209 T	15-04-1993
		JP 1063543 A	09-03-1989
		JP 1957265 C	10-08-1995
		JP 6086399 B	02-11-1994
		KR 9210470 B	28-11-1992
		US 5218146 A	08-06-1993
EP 450596 A	09-10-1991	AU 640761 B	02-09-1993
		AU 7394091 A	10-10-1991
		BR 9101325 A	26-11-1991
		CA 2039563 A,C	03-10-1991
		CN 1055914 A,B	06-11-1991
		CZ 279457 B	17-05-1995
		DE 69103062 D	01-09-1994
		DE 69103062 T	05-01-1995
		JP 2091856 C	18-09-1996
		JP 4217932 A	07-08-1992
		JP 7084400 B	13-09-1995
		KR 9504027 B	22-04-1995
		US 5198581 A	30-03-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern ales Aktenzeichen
PCT/EP 00/01634

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C45/35 C07C47/22 C07C57/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 015 565 A (BASF) 17. September 1980 (1980-09-17) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ---	1
A	EP 0 900 774 A (NIPPON KAYAKU) 10. März 1999 (1999-03-10) Ansprüche; Beispiele ---	1,27
A	DE 25 13 405 A (BASF) 14. Oktober 1976 (1976-10-14) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ---	1,27
A	EP 0 253 409 A (UNION CARBIDE) 20. Januar 1988 (1988-01-20) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ---	1,27

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21. Juni 2000	30/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Wright, M

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern ales Aktenzeichen
PCT/EP 00/01634

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 293 224 A (NIPPON SHOKUBAI) 30. November 1988 (1988-11-30) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele	1,27
A	EP 0 450 596 A (NIPPON SHOKUBAI) 9. Oktober 1991 (1991-10-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele	1,27

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern ales Aktenzeichen
PCT/EP 00/01634

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 15565 A	17-09-1980	DE 2909597 A	25-09-1980
		DE 3060487 D	22-07-1982
		US 4298763 A	03-11-1981
EP 900774 A	10-03-1999	JP 10168003 A	23-06-1998
		BR 9707327 A	13-04-1999
		US 6028220 A	22-02-2000
		CN 1210511 A	10-03-1999
		WO 9824746 A	11-06-1998
		PL 328151 A	18-01-1999
DE 2513405 A	14-10-1976	KEINE	
EP 253409 A	20-01-1988	AT 69798 T	15-12-1991
		BG 49273 A	16-09-1991
		CA 1299193 A	21-04-1992
		CS 8705443 A	13-12-1989
		DE 3774782 A	09-01-1992
		ES 2026495 T	16-08-1999
		GR 3003795 T	16-03-1993
		GR 3030991 T	31-12-1999
		JP 2519942 B	31-07-1996
		JP 63093747 A	25-04-1988
		MX 169144 B	23-06-1993
		US 5198578 A	30-03-1993
EP 293224 A	30-11-1988	AU 606160 B	31-01-1991
		AU 1678388 A	01-12-1988
		CN 1030228 A,B	11-01-1989
		DE 3874209 A	08-10-1992
		DE 3874209 T	15-04-1993
		JP 1063543 A	09-03-1989
		JP 1957265 C	10-08-1995
		JP 6086399 B	02-11-1994
		KR 9210470 B	28-11-1992
		US 5218146 A	08-06-1993
EP 450596 A	09-10-1991	AU 640761 B	02-09-1993
		AU 7394091 A	10-10-1991
		BR 9101325 A	26-11-1991
		CA 2039563 A,C	03-10-1991
		CN 1055914 A,B	06-11-1991
		CZ 279457 B	17-05-1995
		DE 69103062 D	01-09-1994
		DE 69103062 T	05-01-1995
		JP 2091856 C	18-09-1996
		JP 4217932 A	07-08-1992
		JP 7084400 B	13-09-1995
		KR 9504027 B	22-04-1995
		US 5198581 A	30-03-1993